

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03043965
PUBLICATION DATE : 25-02-91

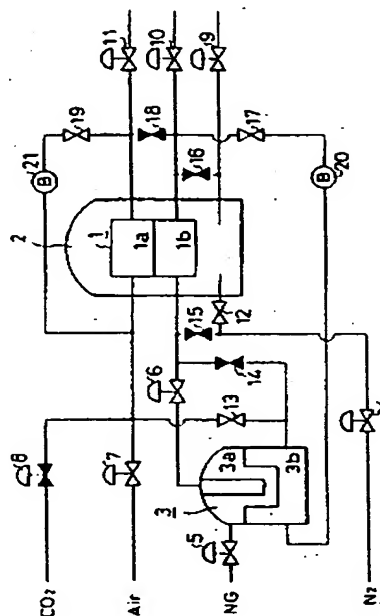
APPLICATION DATE : 11-07-89
APPLICATION NUMBER : 01177068

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : HIYAMA KIYOSHI;

INT.CL. : H01M 8/04

TITLE : OPERATION OF POWER
GENERATING SYSTEM IN MOLTEN
CARBONATE FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To retard the corrosion of cell constituting members and to lengthen the life of a cell by storing the cell at high temperature with an anode kept in inert gas atmosphere and a cathode kept in an oxidizing gas atmosphere.

CONSTITUTION: A fuel cell 1 is stored at high temperature with an anode 1b kept in an inert gas atmosphere such as nitrogen gas atmosphere and a cathode 1a kept in an oxidizing gas atmosphere. When cathode constituting members are in a no-load power generating state in an oxidizing atmosphere with voltage applied, their corrosion is retarded. In order to retard the corrosion of anode constituting members, they are in a no-load power generating state in an inert atmosphere with no voltage applied. The corrosion of cell constituting members are retarded with performance required to a power generating plant retained.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-43965

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 M 8/04

識別記号

S

庁内整理番号

9062-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)2月25日

審査請求 有 請求項の数 4 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 溶融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法

⑰ 特 願 平1-177068

⑱ 出 願 平1(1989)7月11日

⑲ 発 明 者 曾 根 勇 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑲ 発 明 者 堤 泰 行 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑲ 発 明 者 吉 岡 孝 利 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑲ 発 明 者 檜 山 清 志 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
㉑ 代 理 人 弁理士 平木 祐輔 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

溶融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法

2. 特許請求の範囲

1. 溶融炭酸塩型燃料電池の高温保管状態において、アノードは不活性ガス雰囲気、カソードは酸化ガス雰囲気とし、高温保管することとを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法。
2. 不活性ガス雰囲気が窒素雰囲気であることを特徴とする請求項1記載の溶融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法。
3. 溶融炭酸塩型燃料電池を高温保管する際に、二酸化炭素を供給して酸化ガス雰囲気を制御することとを特徴とする請求項2記載の溶融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法。
4. 溶融炭酸塩型燃料電池を発電状態から非発電状態に移行する発電停止工程において、燃料電池の外部負荷系統に設置したグミ抵抗で燃料電池を短絡することで電力を消費して発生電圧

を低下させることを特徴とする溶融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は溶融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法に関する。

(従来の技術)

燃料電池は、燃料極(アノード)に燃料ガスを供給し、酸化極(カソード)に酸化ガスを供給して所定の温度とガス圧力雰囲気中で電気化学反応により電力を取り出すエネルギー変換装置である。溶融炭酸塩型燃料電池は、運転温度が約650℃と高温で、ガス圧力を加圧して運転する、数100MW級の発電プラントに適した電力用燃料電池である。燃料電池の運転状態としては、一般に、所定の温度と反応ガス雰囲気(ガス組成とガス通気量)に保持されて発電している発電状態と、発電していない非発電状態に大別される。本法では更に、発電状態を負荷発電状態と無負荷発電状態に分類し、非発電状態を高温保管状態と低温保管状態に

分類する。負荷発電状態では、負荷系統を燃料電池に接続して負荷電流を取り出して電力を発生している。無負荷発電状態では、負荷系統を燃料電池に接続せずに無負荷状態とし、反応ガス組成に対応する平衡電圧（約1.0 V）を発生している。また、高温保管状態では電解質（炭酸塩）の熔融温度以上に燃料電池が加熱されており、低温保管状態では電解質が凝固している状態で燃料電池が保管されている。

発電システムとしての経済性、電力需要の変化に追従する負荷特性、プラントの運転制御性等が燃料電池の発電システムにおいても要求されるが、発電システムのいずれの運転状態においても燃料電池構成部材の腐食を抑制するように運転して電池寿命を長くすることが、特に、腐食性の高い熔融炭酸塩を電解質とする熔融炭酸塩型燃料電池では重要である。

負荷発電状態の燃料電池は発電条件として温度とガス雰囲気が規定されているので、運転条件を考察して電池構成部材の腐食を抑制できる可能性

は少ない。検討すべきは、上記の発電プラントとしての必要条件（経済性、負荷追従性、運転制御性等）を満足することを前提として、電池構成部材の腐食を抑制するために燃料電池をどのような方法で運転するかである。特に、電解質が溶融して腐食性が高い状態の高温保管状態、および発電状態と高温保管状態の過渡期の燃料電池をどのような方法で運転するかである。

従来は、例えば特開昭61-176076号に記載されるように、アノードとカソードに不活性ガス（通常は窒素）を供給して発電停止していた。燃料電池のアノードとカソードともに不活性ガスを供給して発電停止することは、熔融炭酸塩型燃料電池だけでなく従来の一般的な運転方法である。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来は、どのような発電条件で燃料電池を運転すれば電池構成部材の腐食を抑制できるかについての知見が十分でなかった。従って、電池構成部材の腐食を抑制する運転条件と、発電プラントとしての必要条件（経済性、負荷追従性、運転制御

3

性等）の両方を満足することがなく、熔融炭酸塩型燃料電池の運転方法として不十分であった。

本発明では、電力用発電プラントとしての必要条件を満足することを前提に、電池構成部材の腐食を抑制して電池寿命を長くする熔融炭酸塩型燃料電池の発電システムの運転方法を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、熔融炭酸塩型燃料電池の高温保管状態において、アノードは窒素ガス等の不活性ガス雰囲気、カソードは酸化ガス雰囲気として燃料電池を高温保管する発電システムの運転方法を採用する。

また、前記酸化ガス雰囲気は、好適には、二酸化炭素を電池外部からカソードに供給することによって二酸化炭素分圧を制御する。

また、負荷発電状態から高温保管状態に移行する発電停止工程において、燃料電池の外部負荷系統にグミ抵抗を設置して燃料電池を短絡することで電力を消費して、無負荷発電状態に燃料電池

5

が保持される時間を短くするように運転する。

〔作 用〕

電池構成部材の主要な材料である金属について、使用環境を模擬した溶融塩存在下での腐食状況をガス雰囲気、印加電位をパラメータにして検討した。試験結果の一部を下記に示す。

第1図は、カソード側の電池構成部材を模擬した腐食試験の結果の一例を示す。酸化ガス組成のガス雰囲気中で、溶融炭酸塩（650℃）に浸漬した金属片（18Cr12Ni2Moステンレス鋼）に、電圧を印加したときの減肉厚さ（腐食量の大きさ）を示す。熔融炭酸塩型燃料電池では、無負荷発電状態では約1.0 Vの電圧を発生する。従って、カソード側の電池構成部材は、酸化ガス雰囲気中で無負荷発電状態にあり電圧が印加していることが腐食を抑制する運転条件であることを第1図は示している。第2図は、印加電圧が0 Vと1.0 Vの場合について、腐食量の時間変化を示す。印加電圧1.0 Vの方が腐食量増加の割合が少ない。第1図と第2図から、カソード側の電池構成部材にとっ

6

ては、酸化ガス雰囲気中で無負荷発電状態にあることが、腐食抑制方法として有効であると考えられる。

第3図は、燃料ガス雰囲気中で、アノード側の電池構成部材を模擬して同様な実験をした場合の結果である。アノード側の電池構成部材の減肉厚さ（腐食量）は、電圧が印加しない場合の方が少ない。電圧が印加しないようにするためには、燃料ガス雰囲気ではなく、不活性ガス雰囲気にすることが確実である。従って、アノード側の電池構成部材の腐食を抑制するためには、無負荷発電状態で、約1.0Vが発生している状態に燃料電池を保持する時間を極力短くすることが必要である。

燃料電池構成部材の腐食について、理論的考察と実験が例えば、R.A.DonadoらによってJ.Electrochem.Soc., 131, 2535-2541(1984)に報告されており、我々の実験と同様に、電池電位について検討している。

我々は、以上のような材料腐食試験の結果に基づき、電力用発電プラントとしての燃料電池をど

のように運転すれば、発電プラントとしての必要条件を満足して且つ電池構成部材の腐食を抑制する運転方法となるかを考案するに至った。

負荷発電状態以外の燃料電池のガス雰囲気は、4ケースが考えられる。第1表にアノード、カソードのガス雰囲気で分類して示す。

第1表

ケース	アノード	カソード
A	反応ガス	反応ガス
B	反応ガス	不活性ガス
C	不活性ガス	反応ガス
D	不活性ガス	不活性ガス

ケースAは、アノード、カソード共にそれぞれの反応ガス雰囲気として、電気負荷系統を燃料電

池から切り離して無負荷発電状態に保持する場合である。ケースBは、アノードは反応ガス雰囲気としてカソードを不活性ガス雰囲気とする場合である。ケースCは、アノードを不活性ガス雰囲気とし、カソードを反応ガス雰囲気とする場合である。ケースDは、アノード、カソード共に、不活性ガス雰囲気とする場合である。

上記のように、負荷追従性と温度制御性および材料腐食の点で高温保管状態を検討すると、ケースCが望ましい。ケースAとケースBではアノードが反応ガス雰囲気であるために、発生電圧によってアノード側の材料腐食が進行する。ケースCはアノードを不活性ガス雰囲気とし、カソードを反応ガス雰囲気としているので、アノード側カソード側ともに材料腐食を抑制する運転条件となる。

熔融炭酸塩型燃料電池では電池スタックの冷却方式として、反応ガスであるカソードガスを冷却ガスとしても活用するプロセスガス冷却方式を採用している。従って、上記ケースCのようにカソードガスを変更せずにアノードガスだけを変更す

る方法は、電池温度の制御方法としても制御が簡単になるという効果がある。

上記のケースCの状態では長期間保管すると、電解質が劣化することが心配される。このため、カソードの酸化ガスに二酸化炭素を燃料電池の外部から供給して酸化ガス組成を二酸化炭素供給量で制御して電解質劣化を防止する。

発電状態から上記の高温保管状態に移行する発電停止工程では、インバータを操作して発電出力を低下させ、その後、アノードガス雰囲気を燃料ガスから不活性ガスへ変更する。電気系統の変化と比較するとアノードガス雰囲気の変化は遅れるので、アノードには燃料ガスが残存した状態で燃料電池はになる。つまり、第1表に示したケースAが発電停止工程では長く継続することになる。燃料電池をグミ抵抗で短絡することは、アノードの燃料ガスを消費すると共に発生電圧を抑制することになり、アノードの腐食防止の効果があるケースCに早く移行できることになる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を熔融炭酸塩型燃料電池の運転手順にしたがって説明する。第4図は、概略の運転手順をブロック図で示したものである。燃料電池は、まず、低温保管状態で運転停止しているものとする。前記低温保管状態における低温とは、熔融炭酸塩型燃料電池の電解質が熔融温度以下の温度を意味する。従って、前記低温保管状態は前記燃料電池を加熱ヒータで約100℃程度に加熱して保管している状態も含むが、好ましくは、室温（約20℃～25℃）に保管している状態である。低温保管状態から燃料電池を所定のガス圧力と温度に加圧および加熱して高温保管状態にする。高温保管状態から発電状態に移行する場合は、必ず無負荷発電状態を経由して負荷発電状態に移行することにする。以上の発電開始工程の逆の工程で発電停止する。また、発電開始と発電停止は必ず低温保管状態まで移行する必要はなく、通常は負荷需要に応じて、高温保管状態と発電状態を繰返すことになる。

燃料電池発電プラントの系統図を簡略化して、

発電状態を第5図に示す。燃料電池1のカソード1aとアノード1bにそれぞれの反応ガスを供給して発電する。燃料電池は、压力容器2の中に収容されて加圧状態で運用される。発電状態ではアノード1bには燃料改質器3によって改質された燃料ガスが、燃料ガス流量調整弁6を介して供給される。カソード1aには空気流量調節弁7を介して供給される空気と、アノード出口の排ガスをリサイクルして分離した二酸化炭素を混合して、酸化ガスとして供給する。アノード排ガスのリサイクル系統には、遮断弁17、13とブロー20があり、排ガス燃焼部3bで水素を燃焼させてアノード排ガスから二酸化炭素を分離する。压力容器2の内部は窒素流量調整弁4と遮断弁12を介して窒素が供給されており、压力容器2、カソード1aおよびアノード1bの差圧制御は、それぞれ窒素圧力調節弁9、燃料ガス圧力調節弁10、酸化ガス圧力調節弁11によって行なわれる。調節弁9は压力容器の内圧を検出して圧力制御する。調節弁10は、压力容器の内圧とアノード出口の差圧を検出して、

1 1

1 2

弁開度を調整することで差圧制御する。調節弁11は、压力容器の内圧とカソード出口の差圧を検出して、弁開度を調整することで差圧制御する。遮断弁14、15、16、18は発電状態では閉じている弁であり、遮断弁19とブロー21はカソード排ガスをカソード入口にリサイクルする系統にある。また、カソードには、流量調節弁8を介して二酸化炭素を供給することが可能な構成である。

以下、第4図に示した運転工程の手順にしたがって、各運転モードでの実施例を示す。なお、燃料電池発電プラントの系統図において、白抜きの調節弁および遮断弁は開放または制御されており、黒抜きの調節弁および遮断弁は閉じられた状態を示すことにする。

低温保管状態は、例えば、燃料電池を長期保管する場合などに採用される電池運転方法（保管方法）である。発電停止中の熔融炭酸塩型燃料電池を電池特性低下および材質劣化をさせることなく長期保管するためには、電解質板が吸湿して変質しないことと、電極間に差圧を加えないことが必

要である。また、保管時の保守が容易なことも必要であり、加熱保管するより室温で保管する方が保守は容易である。以上の点を満足するように、第6図では運転（保管）している。

第6図は、室温で、カソード、アノード、压力容器を均圧して窒素雰囲気保持し、更に窒素雰囲気の圧力を压力容器外部の大気圧より高く設定している実施例である。窒素は調節弁4で大気圧より高い圧力に設定されて、遮断弁12と15を介して压力容器とアノードに供給される。アノードとカソードは遮断弁18を介して均圧されてカソードも窒素雰囲気に保持される。一方、アノード入口は調節弁6、遮断弁14を閉じ、カソード入口は調節弁7と遮断弁13を閉じ、出口は調節弁9、10、11、遮断弁17、19をそれぞれ閉じて、電池全体を均圧して窒素で封入している。更に、調節弁4を大気圧より高く設定して、かつ調節弁4の1次側には常に窒素を供給して加圧している状態にしておく。もし電池外部に窒素がリークしても、電池内部の窒素圧を調節弁4の設定圧に維持するよう

1 3

1 4

に調節弁4の1次側から窒素が供給されるので、電池内部の窒素は常に大気圧より高い設定圧の状態に保持される。したがって、電池内部は常に乾燥して窒素で保持され、電解質板も吸湿することがない。また、燃料電池を加熱せずに室温で保管するので加熱ヒータを設置する必要がなく、保守が容易でかつ経済的に長期保管できる。

低温保管状態から高温保管状態に移行するために燃料電池を加熱および加圧する。まず、加熱する場合の運転方法を第7図で示す。効率的に加熱するために、燃料電池1に加熱した窒素を供給し、圧力容器2と燃料電池1とは電池出口の遮断弁16と18で均圧しておくことにする。また、圧力容器入口の遮断弁12は閉じておく。調節弁4を介して供給される窒素は遮断弁15を介してアノードに供給され、遮断弁17とブローア20を介してリサイクルされた窒素は、アノード排ガス燃焼部3bで加熱されて遮断弁13と14を介してカソードとアノードに供給される。電池出口では遮断弁16と18で均圧されている。第7図の系統で加熱すれば、加熱し

た窒素は燃料電池1だけに供給されるので効率的に加熱できる。また、アノード、カソードおよび圧力容器は電池出口で均圧されているので、差圧制御する必要がない。なお、加熱窒素だけでは熱容量が小さいので、電池入口で加熱窒素を加温することも燃料電池の昇温速度を上げるために効果がある。

加圧する場合の系統を第8図に示す。第7図と異なるのは、供給する窒素を遮断弁を15から12に変更したことと、窒素圧力調節弁9を全閉状態から制御状態に変更したとである。調節弁9の設定圧を燃料電池の運転圧力に合わせておけば、燃料電池と圧力容器は均圧された状態で燃料電池は運転圧力まで昇圧される。その後は、運転圧力を一定に維持するように調節弁9が弁開度を自動調整する。この方法によれば、差圧制御することなく運転圧力まで加圧できるので、運転方法が容易になる。

本発明の運転方法によれば、上記の加熱方法と加圧方法を併用することが可能であり、時間短縮

15

の効果がある。

第8図で示した系統で加圧および加熱された状態から第9図で示した高温保管状態に移行する。第9図では、遮断弁13と18を閉じてカソード1aの系統を圧力容器2とアノード1bの系統から分離している。カソードは、流量調節弁7を介して空気が供給され、調節弁11によってアノードおよび圧力容器と差圧制御されている。また、カソードには調節弁8を介して二酸化炭素を供給して、カソードガス雰囲気調節する場合もある。アノード入口は、燃料ガスを調節弁6で止めて加熱窒素が供給されている。

次に、高温保管状態(第9図)から発電状態(第5図)に移行する。移行する手順の一例として、下記の順序で変更する。まず、調節弁11でアノードとカソード間の差圧をゼロにする。次に、リサイクルブローア20を調節して、リサイクルしている窒素量を少なくしてから、遮断弁13を開放して遮断弁14を閉じる。また、遮断弁16も閉じてから、圧力調節弁10を制御してアノードと圧力容器

16

の差圧制御する。最後に、流量調節弁6を介して燃料ガスをアノードに供給し、アノード排ガスはリサイクル系統でカソード入口に二酸化炭素のみを分離して供給する。以上の手順により無負荷発電状態に移行するので、電池内部でガス欠乏状態が発生しないように、電池電圧を監視しながら電気負荷系統を燃料電池に接続して、負荷電流を取り出して負荷発電状態とする。

発電状態のガス系統を第5図に示す。第5図では、アノード1bを圧力容器2の系統から分離して、調節弁5、燃料改質器3、調節弁6を介して燃料ガスが供給される。アノード排ガスはリサイクルされて、排ガス燃焼部3bで水素成分を燃焼除去され、二酸化炭素として遮断弁13からカソード入口に供給される。アノード出口では、調節弁10によって差圧制御する。カソードの系統も、負荷電流、電池温度を検出して、遮断弁19とブローア21でカソード排ガスをカソード入口にリサイクルする。

発電状態から高温保管状態に移行する工程で、

17

18

発電出力を低下させて燃料電池が高電位に保持されるのを抑制する実施例として、グミー抵抗で電力を消費する方法を第10図で説明する。第11図に、グミー抵抗制御した場合とグミー抵抗のない場合の電池電圧の経時変化を示す。燃料電池1は積層して電池スタックとする。電池スタックにはインバータ22を介して外部負荷系統につながっている。グミー抵抗23を燃料電池1に並列に設置して、電池電圧を検出してスイッチ25を入切する。第11図に示すように、燃料電池が高電位に保持される時間を短くし、電池電圧を所定の電圧以下に保つことが出来る。この結果、特にアノード側の電池構成部材の腐食を抑制することができる。高温保管状態で燃料電池が高電位に保持されるのを抑制する方法として、グミー抵抗とインバータを併用して制御する方法、電池スタックを数ブロックに分割してグミー抵抗で電圧制御する方法なども採用できる。また、電池電圧がマイナスにならないようにグミー抵抗を制御することが重要であり、積層電池として一括して制御する場合にも、単セル

当りの電圧が0.2V以下になるように電圧を維持するように制御する。

〔発明の効果〕

本発明は、以上説明したように構成されているので以下に記載されているような効果を奏する。

燃料電池を高温保管しているとき、アノードは不活性ガス、カソードは酸化ガス雰囲気中に保持しているため、発電プラントの要求特性を維持した状態で、電池構成部材の腐食を抑制できる。

燃料電池を高温保管しているとき、二酸化炭素を供給して酸化ガス雰囲気を調整できるので、電解質の変質を抑制できる。

高温保管状態で、グミー抵抗を制御して電池が高電位に保持されるのを抑制するので、電池構成部材の腐食抑制に効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図と第2図はカソード側電池部材の腐食試験結果を、第3図はアノード側電池部材の腐食試験結果を示す。第4図は発電プラントの運転工程ブロック図を示す。第5図は発電状態の発電シス

19

20

テム系統図を示す。第6図は低温保管状態の発電システム系統図を示す。第7図は燃料電池を加熱する場合、第8図は燃料電池を加圧する場合の系統図を示す。第9図は高温保管状態の発電システム系統図を示す。第10図は一実施例であるグミー抵抗を設置した燃料電池の電気負荷系統を示す。第11図はグミー抵抗を制御した場合の電池電圧抑制の効果を示す。

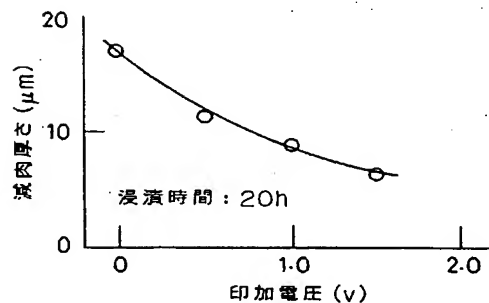
〔符号の説明〕

1…燃料電池、1a…カソード、1b…アノード、2…圧力容器、3…燃料改質器、3b…排ガス燃料部、4、6、7、8…流量調節弁、9、10、11…圧力調節弁、22…インバータ、23…グミー抵抗

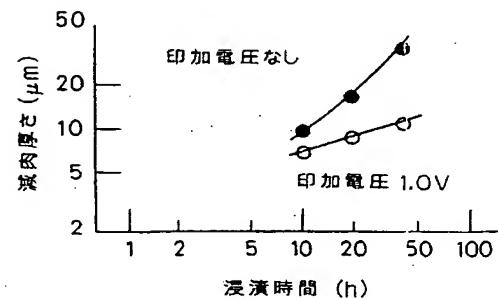
出願人 株式会社日立製作所
代理人 弁理士 平 木 祐 輔
同 弁理士 石 井 貞 次

21

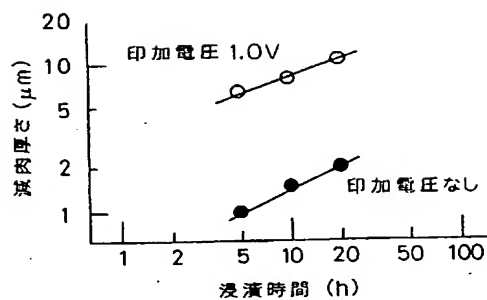
第1図



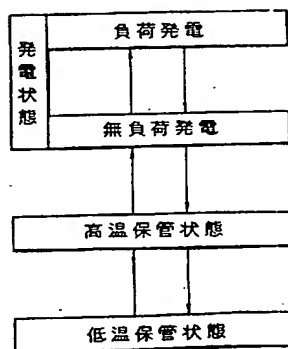
第2図



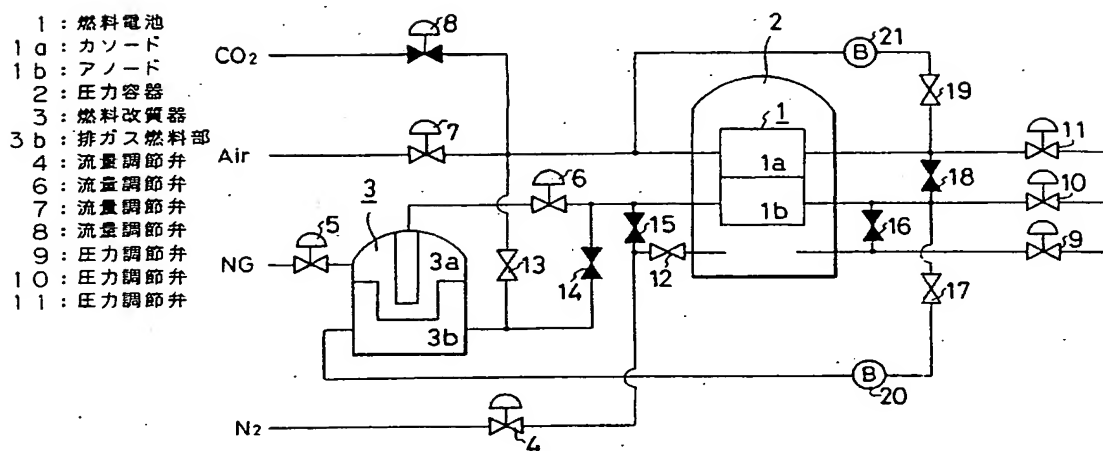
第 3 図



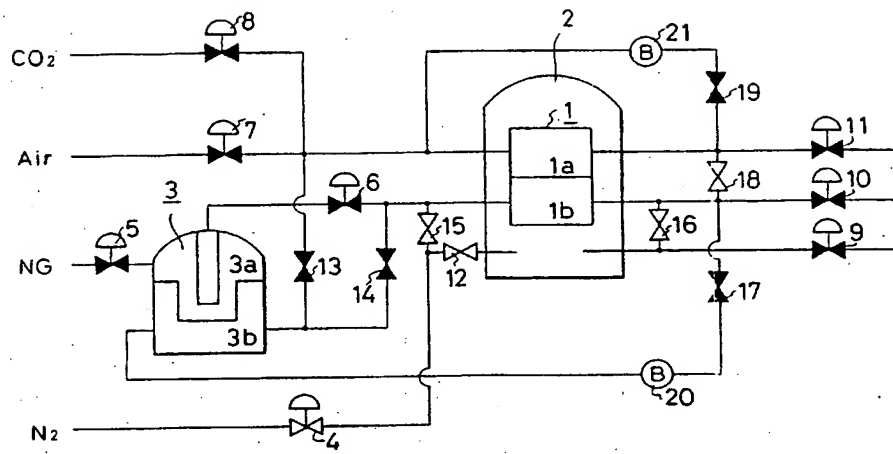
第 4 図



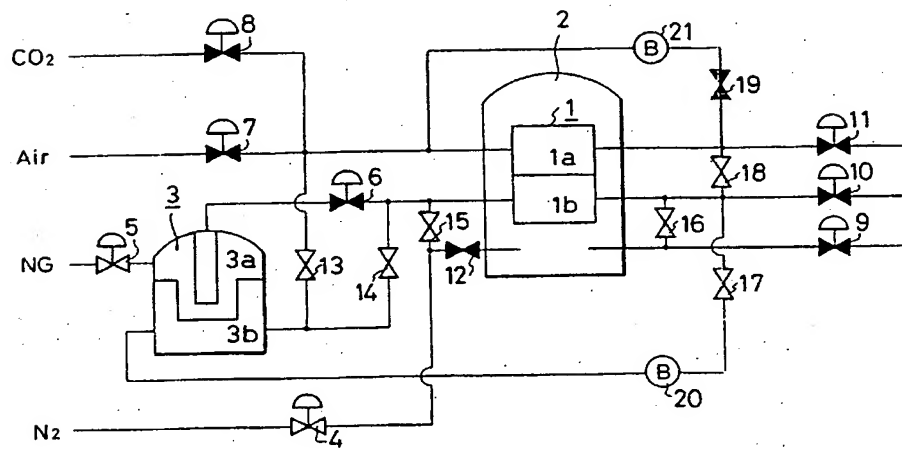
第 5 図



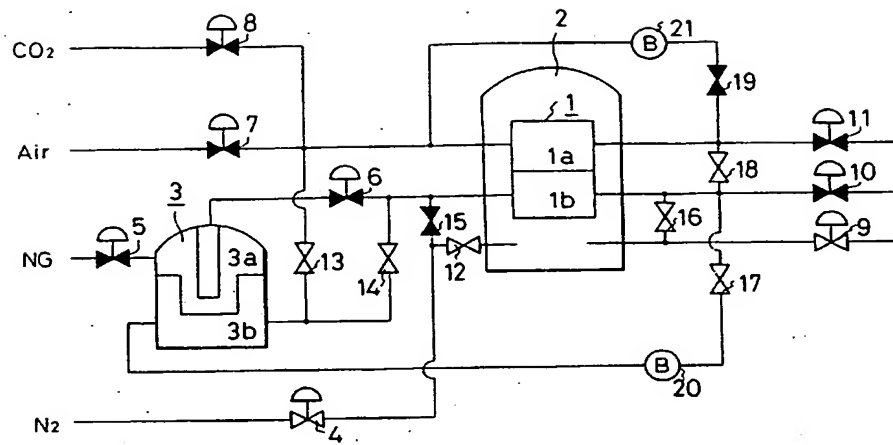
第 6 図



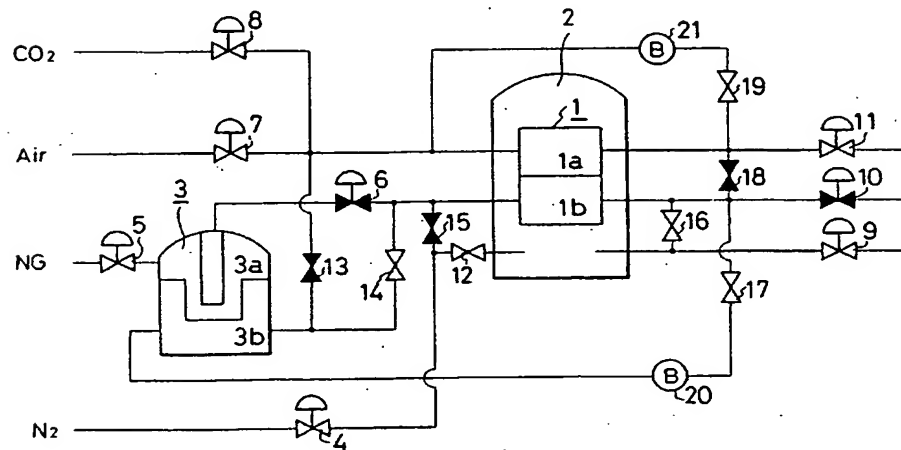
第 7 図



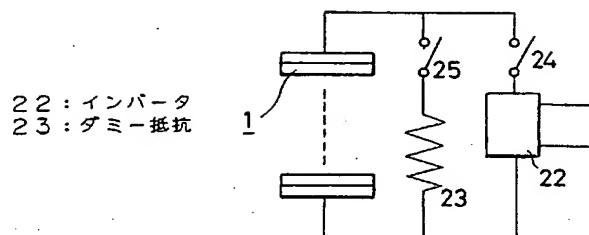
第 8 図



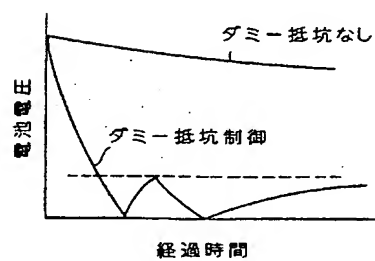
第 9 図



第 10 図



第 11 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)